

Vorrichtung und Verfahren zur Erhöhung der Brennstoffkonzentration in einem der Anode einer Brennstoffzelle zugeführten, einen Brennstoff enthaltenden Flüssigkeitsstrom

Die vorliegende Erfindung bezieht sich im Bereich der Brennstoffzellentechnologie auf eine Vorrichtung und eine Methode für die Zufuhr eines verdünnten Brennstoffes zur Anode einer Brennstoffzelle. Brennstoffzellen sind Vorrichtungen, in welchen eine elektrochemische Reaktion verwendet wird, um elektrische Energie zu gewinnen. Den Brennstoffzellen wurde in den letzten Dekaden viel Aufmerksamkeit gewidmet. Dies liegt an ihrer potentiellen hohen Energiedichte und in der insgesamt gesehenen Reduktion von Abgasen bzw. Abfallprodukten im Vergleich zu den gegenwärtigen Energieerzeugungssystemen. Aufgrund ihrer modularen Natur kann die gesamte Bandbreite der Energieerzeugung durch sie abgedeckt werden, von der Energieer-

zeugung für kleine tragbare Anwendungen bis hin zu großen Energieerzeugungsanlagen. Abhängig von der Anwendung und von den Materialien, die als Komponenten der Brennstoffzelle verwendet werden, kann eine Vielzahl von Stoffen als Brennstoff für die Zelle verwendet werden. Aufgrund ihrer hohen Energiedichte sind organische Materialien wie Methanol oder Formaldehyd attraktive Kandidaten als Brennstoff.

10 Eine Brennstoffzelle wandelt chemische Energie in elektrische Energie um mit Hilfe von zwei elektrochemischen Reaktionen, die getrennt voneinander in durch einen elektrolytischen Ionenleiter voneinander getrennten Reaktionsräumen ablaufen. In einer wasserstoffbetriebenen Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) wird Wasserstoff an der Anode zu Protonen oxidiert. Die Protonen wandern durch die elektrolytische Membran zur Kathode, während die Elektronen aufgrund der elektrischen Isolierungseigenschaften der Membran zurückbleiben bzw. in einen äußeren elektrischen Stromkreis gezwungen werden. An der Kathode wird Sauerstoff mit Hilfe von Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert, welches das einzige Emissionsprodukt der wasserstoffbetriebenen PEMFC ist.

Es wird angestrebt, dass in kleinen elektrischen Geräten die Brennstoffzellen die heute verwendeten, wiederaufladbaren Batterien ersetzen. Im Bereich der tragbaren elektronischen Applikationen wie beispielsweise bei tragbaren Computern ist eine Energieversorgungsvorrichtung mit hoher Energiedichte, wie sie eine Brennstoffzelle darstellt, hochgradig erwünscht, da dieser Bereich gewöhnlich unter einer nicht ausreichenden Laufzeit je Batterieladung leidet. Mögliche Ausgestaltungen von Brennstoffzellen für tragbare

Computersysteme sind die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) und die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC). Die PEMFC wird mit Wasserstoff betrieben und weist hohe Energiedichten auf, leidet jedoch an verschiedenen Nachteilen wie unbefriedigender Brennstoffspeicherung und zu beachtenden Sicherheitsaspekten, wie nicht zufriedenstellend gelöstem Wärme- und Wassermanagement sowie daran, passende Materialien zur Verwendung in Wasserstoffumgebung zu finden. Die DMFC hat demgegenüber eine geringere Energiedichte aufgrund von Problemen mit der Reaktionskinetik und dem Übersprechen von Brennstoff, d.h. dem Übergang von Methanol durch die elektrolytische Membran. Der Hauptvorteil der DMFC sind die einfache Speicherung von Brennstoff mit hoher Energiedichte (Methanol) und die Einfachheit des gesamten Systemaufbaus. In der DMFC ist die elektrochemische Reaktion an der Anode die Umwandlung von Methanol und Wasser zu Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) und Elektronen ( $\text{e}^-$ ). Die Wasserstoffionen fließen durch eine Polymer- bzw. Kunststoffmembran als Elektrolyt zur Kathode, während die freien Elektronen durch einen Verbraucher, der normalerweise zwischen die Anode und die Kathode geschaltet ist, fließen. An der Kathode reagiert Sauerstoff mit Wasserstoffionen und freien Elektronen zu Wasser. Somit besteht der Ausstoß einer DMFC lediglich in Kohlendioxid und Wasser. Eine solche Direktmethanolbrennstoffzelle wird beispielsweise in der Patentschrift US 5,599,638 beschrieben.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Prototypen von Brennstoffzellensystemen für tragbare Anwendungen präsentiert. Es ist jedoch weitere Entwicklungsarbeit notwendig, um sie mit Batterien oder anderen Vorrichtungen zur Erzeugung vergleichsweise geringer Energiemengen vergleichbar zu machen. Um die hohe poten-

tielle Energiedichte verwertbar zu machen, ist ein besseres Speicher- und Zuführsystem (zur Zuführung des Brennstoffes zur Anode) notwendig. Momentan liegt der Fokus der Entwicklung hierbei mehr auf der Systemseite, d.h. beispielsweise darin, passende Bau- und Bestandteile auszuwählen und Kontrollroutinen zu entwickeln, die einen stabilen Betrieb ermöglichen.

Vorrichtungen zur Änderung der Konzentration eines für eine Brennstoffzelle gedachten Brennstoffes in einer Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff sind bereits Stand der Technik. Die Patentschrift WO 02/14212 A1 beschreibt eine Methode, um einen Brennstoff mit Wasser zu vermischen, eine zugehörige Vorrichtung und die Verwendung beider: Um eine leistungsorientierte Regelung einer Brennstoffzelle sicherzustellen, ist die Verwendung von Brennstoffmischungen mit einer definierten Flussrate notwendig. Um eine solche Mischung zu produzieren, wird nach dieser Patentschrift Wasser durch einen Hohlkörper gepumpt, der, zumindest in verschiedenen Sektionen, eine Wand, die aus porösem Material besteht, aufweist, wobei Brennstoff in einem Bereich auf der anderen Seite der porösen Wand mit einer definierten Flussrate gepumpt wird. In Folge der Druckdifferenz dringt der Brennstoff über die gesamte Oberfläche der porösen Wand durch diese hindurch, was zur Herstellung einer homogenen Mischung führt. In der zugehörigen Vorrichtung (10, 20) haben zumindest verschiedene Sektionen des Hohlkörpers (1, 21) poröse Wände (2, 22). Eine Vorrichtung dieses Typs wird bevorzugt in Direktmethanolbrennstoffzellen DMFC eingesetzt, bei denen die Betriebstemperatur und der Betriebsdruck vorher festgelegt werden können.

Die US 3,833,016 beschreibt eine Vorrichtung zur prä-

zise kontrollierbaren Verdünnung von Gasproben. Konzentrierte Gasproben, beispielsweise Abgasproben, werden mit hoher Genauigkeit verdünnt, indem eine kontrollierte Diffusion durch eine permeable Membran, beispielsweise aus Teflon, stattfindet. Die Membran teilt ein zylindrisch ausgeführtes Gehäuse in zwei Teile, indem sie senkrecht zur Zylinderachse in das Gehäuse eingeführt wird. In jedem der beiden Teile ist ein kelchförmiger Kern eingebracht, der, da seine Endwand einen Abstand von der Membran aufweist, eine quer zur Zylinderachse verlaufende Gasdurchflussspassage auf gegenüberliegenden Seiten der Membran bildet und damit ein Vorbeiströmen des Gases an der Membran ermöglicht. Auch die Seitenwände des kelchförmigen Kerns weisen einen Abstand vom zylinderförmigen Gehäuse auf und bilden somit eine Längsflussspassage für das Gas, welche einen ringförmigen Querschnitt aufweist. Gasproben werden über jede Längsflussspassage zugeleitet und über jede Querpassage mit Hilfe einer Leitung, die sich durch die Endwand des jeweiligen Kerns erstreckt, weggeleitet. Auf der Seitenwand des Gehäuses sind elektrische Heizelemente angebracht; diese werden mit Hilfe von Temperatursensoren, die in der quer zur Zylinderachse laufenden Gaspassage benachbart zur permeablen Membran angebracht sind, geregelt. Das gesamte Gehäuse ist von Isoliermaterial umgeben, so dass eine präzise Kontrolle der Temperatur im Gehäuse möglich ist. Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung wird die Membran somit als Wand in einer Vorbeiflusseinrichtung genutzt, in der beiderseits der Membran Gasströme vorbeigeleitet werden. Die Membran dient zur Verdünnung eines Gasstromes, nicht zur Erhöhung der Konzentration eines flüssigen Brennstoffes in einer Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente. Beide Seiten der Membran sind druckbeaufschlagt.

Die Patentschrift US 0,127,141 A1 zeigt einen Brennstoffcontainer mit mehreren Wänden sowie ein Zuführsystem. Die Druckschrift offenbart einen Brennstoffcontainer und eine Zuführeinrichtung, welche mit einer Direktmethanolbrennstoffzelle eingesetzt werden können. Der Container und die Zuführeinrichtung verwendet Brennstoff, der, in einer bevorzugten Ausführungsform, in Form von entweder reinem Methanol oder einer wässrigen Methanol/Wasser-Mischung zur Brennstoffzelle geführt wird. Bevor der Brennstoff aus der Brennstoffzelle geführt wird, wird eine Brennstoff enthaltende Substanz mit Zusätzen vermischt. Die Brennstoff enthaltende Substanz ist in einem inneren Tank untergebracht, welcher über einen äußeren Container verfügt. Eine Mischkammer, die durch den Raum zwischen dem äußeren Container und einer flexiblen Blase definiert ist, wird mit den Zusätzen so gefüllt, dass beim Bruch der gesamten Zuführeinrichtung die den Brennstoff enthaltende Substanz mit den Zusätzen vermischt wird. In einer Ausführungsform der Erfindung ist der innere Tank eine flexible Blase. Es ist eine Bruchvorrichtung auf einer Nadel offenbart, welche den Brennstoff in reiner Form herauszieht und die flexible Blase aufreißt, so dass der gesamte noch übrig gebliebene Brennstoff mit den Zusätzen vermischt wird, wenn es notwendig ist, über den Container zu verfügen oder ihn erneut aufzufüllen.

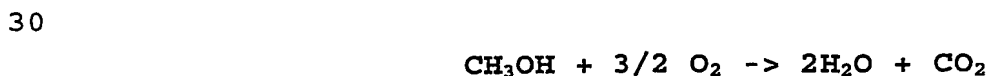
Das deutsche Patent DE 35 08 153 offenbart ein Brennstoffzellensystem, in dem eine Methanol/Wasser-Mischung mit Hilfe eines Tanks zugeführt wird. Um eine vorherbestimmte Methanolkonzentration einzustellen, wird eine bestimmte Methanolmenge zusätzlich mit Hilfe eines Regelelementes zugesetzt.

In einer Direktmethanolbrennstoffzelle DMFC wird der Wasserstoff des Methanols und des Wassers gemäß der folgenden Reaktionsgleichung verwendet:



Somit ist es notwendig, der Anode eine Mischung aus Methanol und Wasser zuzuführen, idealerweise in einem molaren Verhältnis von 1:1. Eines der größten Probleme bei der DMFC ist das Übersprechen des Methanols durch die Membran bzw. den Elektrolyten. Der Protonentransport (Wasserstoffionen) in der Polymer- bzw. Kunststoffmembran bzw. dem Elektrolyten wird von Wasser gefolgt. In einer PEMFC schleppt jedes Proton etwa zwei bis drei Wassermoleküle von der Anode zur Kathode nach. Durch die physikalische Ähnlichkeit zwischen Methanol und Wasser (z. B. Größe des Moleküls, Dipolmoment), treten in einer DMFC beide Flüssigkeiten durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode über. Dies führt zu einem Mischpotential an der Kathode und zu einer insgesamt niedrigeren Zellspannung. Um diese Verluste zu minimieren, liegt das heutzutage üblicherweise verwendete volumetrische Mischungsverhältnis zwischen Methanol und Wasser zwischen 1:20 und 1:10 (Vol/Vol).

Betrachtet man die Gesamtreaktionsgleichung einer Direktmethanolbrennstoffzelle, so sieht man, dass während des Betriebs Wasser produziert wird:



Dies bedeutet, dass kein Wasser nachgefüllt werden muss. Es ist somit ausreichend, wenn Methanol dem System in der gewünschten Menge zugeführt wird. Heutzutage wird dies entweder durchgeführt, indem (1) ein

bereits verdünnter Brennstoff gespeichert wird oder indem (2) zwei Tanks verwendet werden, einer für Wasser und einer für konzentriertes Methanol. Eine Speicherung von konzentriertem Methanol wie in (2) ist aufgrund der viel höheren Energiedichte vorzuziehen. (2) bedingt jedoch auch ein komplizierteres Zuführ- und Mischsystem. Jeder Tank benötigt eine Pumpe für die Zuführkontrolle und die Tanks müssen mit einem Brennstoffkonzentrationssensor und einem Mischtank kombiniert werden, um den Zufluss von verdünntem Brennstoff zur Brennstoffzelle sicherzustellen. Somit ist durch Speicherung von konzentriertem Methanol ein hoher Gewinn an Energiedichte zu verzeichnen, aber dieser wird mit einem komplexeren System erkauft. Um den Betrieb tatsächlich zu optimieren, ist es notwendig, die Methanolkonzentration der variierenden Last anzugleichen, indem lediglich die an der Anode verbrauchte Menge an Methanol zugesetzt wird. Dies zeigt die US-Patentschrift US 0,086,193 A1 (Vorrichtung und Methode für eine sensorlose Optimierung der Methanolkonzentration in einer Direktmethanolbrennstoffzelle). Die Patentschrift zeigt eine Vorrichtung und Methoden, um die Methanolkonzentration in einer Direktmethanolbrennstoffzelle zu regeln, ohne dass ein Methanolsensor benötigt wird. Dies geschieht, indem eine oder mehrere Betriebsparameter der Brennstoffzelle, wie beispielsweise die Potentialdifferenz am Verbraucher, das Potential des offenen Kreislaufes, das Potential an der Anode nahe am Ende der Brennstoffzuführvorrichtung oder der Kurzschlussstrom der Brennstoffzelle genutzt werden, um die Methanolkonzentration aktiv zu regeln.

Wie bereits beschrieben ist es erwünscht, Direktalkoholbrennstoffzellen bzw. Direktmethanolbrennstoffzellen verdünnten Brennstoff zuzuführen, also eine Mi-

schung aus Wasser und Brennstoff/Methanol. Dies erhöht die mit der Zelle gewinnbare Energie, da die Spannungsverluste aufgrund des Übersprechens des Methanols abnehmen. Die Verdünnung des Methanols bringt jedoch andere Nachteile mit sich:

- Die Konstruktion eines Brennstoffzellensystems wird komplizierter und teurer aufgrund von Strukturen und Prozessen, die benötigt werden, um das Wasser zu speichern und handzuhaben.
- Die Energie pro Volumeneinheit des Brennstoffzellensystems, diese ist ein kritischer Faktor in Bezug auf die potentiellen, kommerziellen Anwendungen der Brennstoffzelle, wird reduziert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine einfach aufgebaute und einfach zu betreibende, im Durchflussverfahren arbeitende Vorrichtung zur Änderung bzw. Erhöhung der Konzentration eines Brennstoffes für eine Brennstoffzelle in einer Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff zur Verfügung zu stellen. Die Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff wird der Anode der Brennstoffzelle zugeführt.

Diese Aufgabe wird durch die Vorrichtung gemäß Patentanspruch 1 und ein Verfahren gemäß Patentanspruch 26 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sowie der beschriebenen Verfahren und Verwendungen werden in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen beschrieben.

Eine erfindungsgemäße Brennstoffkonzentrationserhöhungsvorrichtung zur Erhöhung der Konzentration eines Brennstoffes in einer Mischung aus einer Trägerkomponente und dem Brennstoff, wobei die Mischung bei-

spielsweise in einer Brennstoffzelle verwendet wird, weist die folgenden Bestandteile auf: In einer Brennstoffspeichervorrichtung, beispielsweise einem Tank, ist mindestens eine Durchflusseinrichtung angeordnet, mit Hilfe derer die Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff durch die Brennstoffspeichervorrichtung hindurchgeleitet wird. Entscheidend ist nun, dass die Durchflusseinrichtung als für den Brennstoff permeable oder semipermeable Membran mit den entsprechenden Transporteigenschaften ausgeführt ist, oder dass die Durchflusseinrichtung eine solche Membran aufweist. Mit Hilfe dieser Membran wird der in der Brennstoffspeichervorrichtung befindliche, vorteilhafterweise konzentrierte Brennstoff der Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff zugesetzt, indem die Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff durch die Durchflusseinrichtung hindurchgeleitet wird und indem die Diffusionseigenschaften der Membran in Bezug auf den Brennstoff genutzt werden. Der in der Brennstoffspeichervorrichtung gespeicherte Brennstoff diffundiert somit durch die als Membran ausgeführte Durchflusseinrichtung bzw. den Membranteil der Durchflusseinrichtung, es kann sich bei der Durchflusseinrichtung beispielsweise vorteilhafterweise um einen Kanal bei der Durchflusseinrichtung mit kreisförmigem Querschnitt handeln, wodurch die Konzentration des Brennstoffes im Anodenzufuhrstrom bzw. in der Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff auf seinem Weg durch die Durchflusseinrichtung erhöht wird. Die Grundlage der Erfindung ist es somit, die vorteilhaften Transporteigenschaften von Substanzen in für den Brennstoff permeablen oder semipermeablen Membranen auszunutzen, indem diese in dem Speicher- und Zuführsystem von Direktmethanolbrennstoffzellen eingesetzt werden. Indem der verdünnte Anodenzufuhrstrom an Brennstoff durch eine solche in einem Brennstofftank eingebracht-

te Membran-Durchflusseinrichtung geleitet wird, kann somit Brennstoff (Alkohol) passiv zum Anodenzufuhrstrom hinzugesetzt werden.

5 In einer ersten vorteilhaften Ausgestaltungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung so ausgeführt, dass die Durchflusseinrichtung ein mehrfaches Durchleiten des Brennstoff-Trägerkomponentengemisches ermöglicht, so dass die Konzentration des Brennstoffes im Gemisch  
10 mehrfach erhöht wird. Dies kann vorteilhafterweise mit Hilfe einer Durchflussschleife, die beispielsweise in Form einer Spirale ausgeführt sein kann, realisiert werden. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltungsform werden mehrere Durchflusseinrichtungen  
15 bzw. mehrere Kanäle durch die Brennstoffspeichervorrichtung bzw. den Brennstofftank geleitet. Die einzelnen Durchflusseinrichtungen können hierbei beliebige Formen und Größen aufweisen und in Bezug auf den Brennstofftank beliebig orientiert sein. Es versteht sich von selbst, dass dies auch bei Vorhandensein lediglich einer Durchflusseinrichtung gilt. In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird das an der Kathode der Brennstoffzelle produzierte Wasser wiederverwendet, indem es dem Anodenzufuhrstrom zugesetzt wird. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltungsform ist der Brennstofftank der erfindungsgemäßen Vorrichtungen mit Komponenten, Stabilisierungs- oder Stützvorrichtungen, beispielsweise aus Schaumstoff oder anderen Materialien, versehen, um einen Betrieb unabhängig von der räumlichen Orientierung bzw. eine räumlich unabhängige Arbeitsweise zu erreichen. In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist der Schaumstoff bzw. ein anderes Stützmaterial so um eine für den Brennstoff permeable  
30 bzw. semipermeable Membran-Durchflusseinrichtung angeordnet, dass die Vorrichtung unabhängig von ihrer

physikalischen Orientierung betrieben werden kann. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltungsform wird mindestens ein Filter im Brennstofftank und/oder im Einfluss- und/oder Ausflussbereich der Durchflusseinrichtungen eingesetzt. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltungsform ist die Vorrichtung mit einer Wärmeisolation und/oder einer Heizung für den Brennstofftank versehen. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltungsform ist die Vorrichtung thermisch oder physikalisch mit der Brennstoffzelle verbunden. Es versteht sich von selbst, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung auch mit anderen Trägerkomponenten als Wasser, mit mehr oder weniger konzentriertem Brennstoff im Brennstofftank, mit Anodenzufuhrströmen beliebiger Art und Flussgeschwindigkeit, mit für den Brennstoff permeablen oder semipermeablen Membranen aus beliebigen Materialien und/oder neben dem bereits erwähnten Methanol mit den verschiedensten Brennstoffen wie beispielsweise Ethanol betrieben oder verwendet werden kann.

Gegenüber dem Stand der Technik weist die vorstehend beschriebene Brennstoffkonzentrationserhöhungsvorrichtung eine Reihe von Vorteilen auf:

- Mit Hilfe der Vorrichtung ist es möglich, Methanol in konzentrierter Form zu speichern, ohne das System zur Brennstoffzufuhr durch die Verwendung mehrerer Pumpen kompliziert zu gestalten. Dies reduziert das vom System benötigte Volumen und erhöht somit die Energiedichte des Systems. Das Brennstoffzufuhrsystem von flüssigkeitsbetriebenen Direktalkoholbrennstoffzellen wird somit einfacher, da für die Versorgung der Anode nur eine einzige Pumpe benötigt wird. Das Brennstoffzellensystem wird somit kompakter,

einfacher in seinem Aufbau und auch preiswerter.

- Mit der vorgestellten erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es möglich, Methanol auf einfache Art und Weise passiv zum Anodenzufuhrstrom des Brennstoff-Wassergemisches hinzuzufügen.
- Es werden weniger Energie verbrauchende Bestandteile im System benötigt.

Erfindungsgemäße Vorrichtungen zur Erhöhung der Konzentration eines Brennstoffes für eine Brennstoffzelle können, wie in einem der nachfolgenden Beispiele beschrieben, ausgeführt sein oder verwendet werden. Die zu den Beispielen gehörenden, im folgenden beschriebenen Figuren weisen für dieselben oder entsprechende Bestandteile bzw. Bauteile der Vorrichtung entsprechende Bezugszeichen auf.

Figur 1 zeigt schematisch einen einen Brennstoff enthaltenden Tank, durch den ein Kanal aus einer für den Brennstoff permeablen Membran führt.

Figur 2 skizziert die Erhöhung der Konzentration des Brennstoffes in der in Figur 1 gezeigten Vorrichtung.

Figur 1 zeigt in dreidimensionaler Ansicht einen quaderförmigen Tank 1, der mit konzentriertem Methanol gefüllt ist. Durch die linke Wand 1A des Tanks 1 ist ein Durchflusskanal 2 mit kreisförmigem Querschnitt in den Tank 1 hineingeführt. Die Wände des Durchflusskanals bestehen aus einer Membran aus DuPont<sup>TM</sup> Nafion<sup>®</sup>, einem Perfluorsulfonsäure/Polytetrafluorethan Kopolymer in saurer (H<sup>+</sup>) Form. Die Zylinderförmigen

derachse des zylinderförmigen Durchflusskanals 2 steht hierbei senkrecht auf der Wand 1A und senkrecht auf der rechten Wand 1B des Tanks 1, wobei durch letztere der Durchflusskanal 2 wieder aus dem Tank 1 hinausgeführt ist. Von links wird in den Durchflusskanal 2 eine Mischung aus Methanol und Wasser eingeleitet 3. Anschließend wird die Mischung nach Durchfließen des im Tank 1 gelegenen Abschnittes des Durchflusskanals 2 rechts aus dem Durchflusskanal 2 wieder ausgeleitet 4. Die Wände des Durchflusskanals 2 bestehen aus einer für Methanol permeablen Membran. Der Quader stellt somit einen Methanolspeichertank 1 dar, der mit konzentriertem Methanol gefüllt ist. Im Kanal 2 wird der Anodenzufuhrstrom, eine Mischung aus Methanol und Wasser, geleitet. Die Wände aus einer für Methanol permeablen Membran erlauben es, dass Methanol vom Methanolspeichertank 1 in den Kanal 2 und somit in die Mischung aus Wasser und Methanol hineindiffundiert. Die Methanolkonzentration im Anodenzufuhrstrom wird hierdurch solange erhöht, wie der Zufuhrstrom durch den Methanoltank 1 fließt. Bei diesem Aufbau des Systems ist keine zweite Pumpe notwendig, es kann konzentriertes Methanol gespeichert werden, während zur selben Zeit der Anodenzufuhrstrom eine niedrigere Methanolkonzentration aufweist.

Figur 2 zeigt die Erhöhung der Methanolkonzentration während des Durchflusses einer Mischung aus Methanol und Wasser durch einen Kanal 2 mit kreisförmigem Querschnitt. Die Figur zeigt in zweidimensionaler Darstellung einen Tank 1, in dreidimensionaler Andeutung den durch die linke Wand 1A und die rechte Wand 1B des Tanks 1 führenden Kanal 2, sowie die Einleitung 3 einer Mischung von Methanol und Wasser mit einer geringen Methanolanfangskonzentration von links in den Kanal 2 und die Ausleitung 4 der Mischung aus

Methanol und Wasser mit erhöhter Methanolkonzentration von rechts aus dem Kanal 2. Die Erhöhung der Methanolkonzentration 5 ist durch eine von links nach rechts zunehmende Grauschattierung des Kanalinneren skizziert. Die Diffusion von Methanol aus dem Tank in den Kanal ist durch Pfeile 6 gekennzeichnet. Figur 2 zeigt somit die Zunahme der Methanolkonzentration in der Mischung während diese in dem Bereich des Kanals 2 fließt, der sich im Inneren des Tanks 1 befindet. Die Diffusion von Methanol durch die für Methanol permeablen Membranwände des Kanals 2 erfolgt aufgrund des Konzentrationsunterschiedes des Methanols im Speichertank 1 und im Anodenzufuhrstrom im Kanal 2. Konzentriertes Methanol ist 24,6 molar (Mol Methanol/Liter), der optimale Anodenzufuhrstrom weist eine 1 bis 2 molare Konzentration auf, d. h. ca. 1 Teil Methanol auf 20 Teile Wasser (Vol/Vol). Der Transport durch die für Methanol permeable Membran hängt auch von der Temperatur, vom Druck und der Membrandicke ab. Somit wird die Methanolkonzentration des aus dem Kanal austretenden Stromes 4 der Mischung durch die genannten Eigenschaften zuzüglich der Strömungsgeschwindigkeit und der Länge des Kanals im gefüllten Tank bzw. dem Bereich der Membran, der dem im Tank befindlichen Methanol ausgesetzt wird, bestimmt.

## Patentansprüche

1. Brennstoffkonzentrationserhöhungsvorrichtung zur  
Erhöhung der Konzentration (5) eines Brennstoffes in einer flüssigen Mischung aus einem Brennstoff und einer Trägerkomponente

mit mindestens einer Brennstoffspeichervorrichtung (1) in der der Brennstoff speicherbar ist und

mit mindestens einer Durchflusseinrichtung (2), welche zumindest teilweise in der Brennstoffspeichervorrichtung (1) angeordnet ist, zur Durchleitung der Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente durch die Brennstoffspeichervorrichtung (1),

wobei die Durchflusseinrichtung (2) mindestens eine für den Brennstoff, nicht jedoch für die Trägerkomponente permeable oder semipermeable Membran enthält oder aus einer solchen Membran besteht, so dass aufgrund der Transporteigenschaften der Membran Brennstoff der flüssigen Mischung aus dem Brennstoff und der Trägerkomponente passiv hinzusetzbar ist.

2. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass

die Vorrichtung an einer Brennstoffzelle angeordnet ist und/oder eine Brennstoffaustauschverbindung zum Austausch von der Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente mit einer Brennstoffzelle aufweist.

3. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
die Brennstoffzelle eine Direktmethanolbrennstoffzelle ist.
- 5 4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 oder 3,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
an der Kathode der Brennstoffzelle produziertes Wasser in die Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente einkoppelbar ist.
- 10 5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
an der Vorrichtung eine Heizvorrichtung angeordnet ist, zum Heizen von in der Brennstoffspeichervorrichtung (1) gespeichertem Brennstoff  
15 und/oder von der Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente und/oder dass die Vorrichtung thermisch oder physikalisch mit einer Brennstoffzelle verbunden ist.
- 20 6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
eine Wärmeisolierung in die Brennstoffspeichervorrichtung (1) integriert oder an ihr angeordnet  
25 ist.
7. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*

die Wärmeisolierung Isoliermaterial enthält oder daraus besteht und/oder dass die Wärmeisolierung Wände samt einem dazwischen liegenden Vakuum aufweist.

- 5            8.    Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

10            die Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff mehr als einmal durch die Durchflusseinrichtung (2) durchleitbar ist zur mehrfachen Erhöhung der Konzentration (5) des Brennstoffes in der Mischung.

9.    Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

15            *dadurch gekennzeichnet, dass*

die Brennstoffspeichervorrichtung (1) ein Behältnis und/oder einen Tank enthält oder daraus besteht.

- 20            10.    Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

die Brennstoffspeichervorrichtung (1) Brennstoff in reiner oder in konzentrierter Form enthält.

11.    Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,

25            *dadurch gekennzeichnet, dass*

die Brennstoffspeichervorrichtung (1) Brennstoff in einer Trägerkomponente enthält, wobei der Brennstoff in 50 bis 100 prozentiger, bevorzugt

in 75 bis 100 prozentiger Konzentration vorliegt.

12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

5

*dadurch gekennzeichnet, dass*

in der Brennstoffspeichervorrichtung (1) mindestens eine Stützvorrichtung und/oder Stabilisierungsvorrichtung angeordnet ist.

13. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,

10

*dadurch gekennzeichnet, dass*

mindestens eine der angeordneten Stütz- oder Stabilisierungsvorrichtungen Schaumstoff enthält oder daraus besteht.

14. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

15

*dadurch gekennzeichnet, dass*

die Membran ein Perfluorsulfonsäure/Polytetrafluorethylen Copolymer in saurer ( $H^+$ ) Form enthält oder daraus besteht.

15. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

20

*dadurch gekennzeichnet, dass*

die Durchflussrate für die Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff durch die Durchflusseinrichtung (2) eine Größenordnung im Bereich von 0,1 ml/min bis 1000 ml/min, bevorzugt 1 ml/min bis 100 ml/min, aufweist.

25

16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

eine Stützvorrichtung an oder um die Durchflusseinrichtung (2) angeordnet ist, zur Erreichung einer beliebigen räumlichen Orientierung der Durchflusseinrichtung (2).

17. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

die Stützvorrichtung Schaumstoff enthält oder daraus besteht.

18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

die Durchflusseinrichtung (2) mindestens einen Kanal enthält oder daraus besteht.

19. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

der Kanal einen kreisförmigen Querschnitt aufweist.

20. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

in der Durchflusseinrichtung (2) mindestens ein Filter angeordnet ist.

21. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
die Trägerkomponente und/oder der Brennstoff eine Flüssigkeit enthält oder daraus besteht.
22. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
die Trägerkomponente Wasser, Wasserdampf und/oder eine Mischung hiervon mit weiteren Stoffen enthält oder daraus besteht.
23. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
die Trägerkomponente des weiteren eine Säure, bevorzugt Schwefelsäure, enthält.
24. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
der Brennstoff einen Alkohol enthält oder daraus besteht.
25. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch,  
*dadurch gekennzeichnet, dass*  
der Brennstoff Methanol und/oder Ethanol enthält oder daraus besteht.
26. Brennstoffkonzentrationserhöhungsverfahren zur Erhöhung der Konzentration eines Brennstoffes in

einer flüssigen Mischung aus einem Brennstoff und einer Trägerkomponente,

wobei mindestens eine Durchflusseinrichtung (2) zumindest teilweise in einem mit Brennstoff gefüllten Volumen angeordnet wird und

wobei die Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente durch die mindestens eine für den Brennstoff, nicht jedoch für die Trägerkomponente permeable oder semipermeable Membran enthaltende oder aus ihr bestehende Durchflusseinrichtung (2) hindurchgeleitet wird, so dass aufgrund der Transporteigenschaften der Membran Brennstoff aus dem Volumen der Mischung aus dem Brennstoff und der Trägerkomponente passiv hinzugesetzt wird.

27. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass

eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 verwendet wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass

die Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente mehr als einmal durch die Durchflusseinrichtung (2) hindurchgeleitet wird, zur mehrfachen Erhöhung der Konzentration des Brennstoffes in der Mischung.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass

die Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente nach der Erhöhung der Konzentration der Anode einer Brennstoffzelle zugeleitet wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29,

5 *dadurch gekennzeichnet, dass*

an der Kathode einer Brennstoffzelle produziertes Wasser wieder verwendet wird; indem es in die Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente eingeleitet wird.

10 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 30,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

der Brennstoff und/oder die Mischung aus Brennstoff und Trägerkomponente und/oder die Trägerkomponente geheizt werden.

15 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 31,

*dadurch gekennzeichnet, dass*

die Mischung aus Trägerkomponente und Brennstoff vor und/oder nach dem Durchleiten durch die Durchflusseinrichtung (2) gefiltert wird.

20 33. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 zur Modifizierung des Brennstoffzufuhrstroms der Anode einer Brennstoffzelle.

25 34. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch für Direktmethanolbrennstoffzellen.

35. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 26 bis 32 zur Modifizierung des Brenn-

stoffzufuhrstroms der Anode einer Brennstoffzelle.

36. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch für Direktmethanolbrennstoffzellen.

1/2

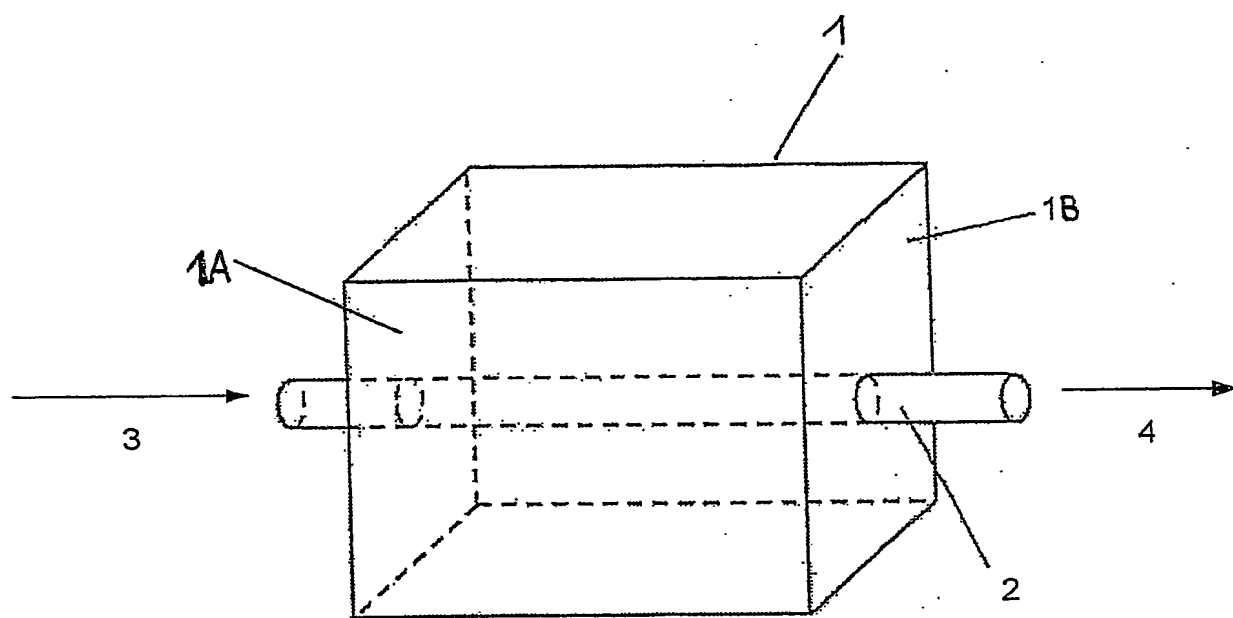


Fig. 1

2/2

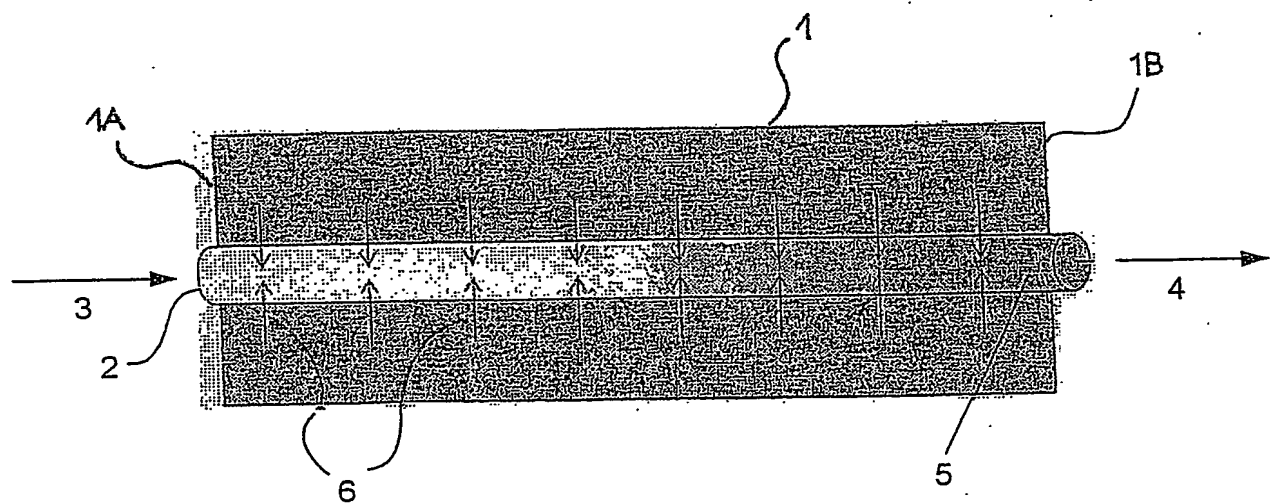


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011916

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01J4/04 H01M8/04 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J H01M B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/14212 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; PREIDEL, WALTER) 21 February 2002 (2002-02-21) cited in the application the whole document	1-3, 18, 19, 26, 27, 33-36
A	US 5 583 240 A (ASHER ET AL) 10 December 1996 (1996-12-10) column 8, line 30 - column 11, line 11 figure 1	1-19
X	STRUIS R P W J ET AL: "A membrane reactor for methanol synthesis" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 113, no. 1, 1 May 1996 (1996-05-01), pages 93-100, XP004041663 ISSN: 0376-7388 the whole document	1, 14, 18, 19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents:**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2005

Date of mailing of the international search report

01/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011916

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0214212	A	21-02-2002	DE 10040084 A1	07-03-2002
			CA 2419465 A1	14-02-2003
			CN 1446179 T	01-10-2003
			WO 0214212 A1	21-02-2002
			EP 1309513 A1	14-05-2003
			JP 2004506304 T	26-02-2004
			US 2003138678 A1	24-07-2003
<hr/>				
US 5583240	A	10-12-1996	US 5936106 A	10-08-1999
			CA 2157408 A1	15-09-1994
			DE 69416507 D1	25-03-1999
			DE 69416507 T2	26-08-1999
			EP 0687200 A1	20-12-1995
			EP 0893183 A2	27-01-1999
			JP 8509906 T	22-10-1996
			WO 9420207 A1	15-09-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011916

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J4/04 H01M8/04 H01M8/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J H01M B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/14212 A (SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT; PREIDEL, WALTER) 21. Februar 2002 (2002-02-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3, 18, 19, 26, 27, 33-36
A	US 5 583 240 A (ASHER ET AL) 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Spalte 8, Zeile 30 - Spalte 11, Zeile 11 Abbildung 1	1-19
X	STRUIS R P W J ET AL: "A membrane reactor for methanol synthesis" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL. COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 113, Nr. 1, 1. Mai 1996 (1996-05-01), Seiten 93-100, XP004041663 ISSN: 0376-7388 das ganze Dokument	1, 14, 18, 19

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2004/011916**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0214212 A	21-02-2002	DE 10040084 A1	07-03-2002
		CA 2419465 A1	14-02-2003
		CN 1446179 T	01-10-2003
		WO 0214212 A1	21-02-2002
		EP 1309513 A1	14-05-2003
		JP 2004506304 T	26-02-2004
		US 2003138678 A1	24-07-2003
US 5583240 A	10-12-1996	US 5936106 A	10-08-1999
		CA 2157408 A1	15-09-1994
		DE 69416507 D1	25-03-1999
		DE 69416507 T2	26-08-1999
		EP 0687200 A1	20-12-1995
		EP 0893183 A2	27-01-1999
		JP 8509906 T	22-10-1996
		WO 9420207 A1	15-09-1994